



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑨⑦ EP 0 775 052 B 1

⑩ DE 696 15 505 T 2

⑤① Int. Cl.⁷:
B 32 B 27/08

②①	Deutsches Aktenzeichen:	696 15 505.2
⑧⑥	PCT-Aktenzeichen:	PCT/US96/05965
⑨⑥	Europäisches Aktenzeichen:	96 913 265.3
⑧⑦	PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 96/40512
⑧⑥	PCT-Anmeldetag:	30. 4. 1996
⑧⑦	Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	19. 12. 1996
⑨⑦	Erstveröffentlichung durch das EPA:	28. 5. 1997
⑨⑦	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	26. 9. 2001
④⑦	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	16. 5. 2002

③⑩ Unionspriorität:
484767 07. 06. 1995 US

⑦③ Patentinhaber:
Baxter International Inc., Deerfield, Ill., US

⑦④ Vertreter:
Meissner, Bolte & Partner, 80538 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE, CH, DE, DK, FI, FR, GB, IE, LI, NL, SE

⑦② Erfinder:
ROSENBAUM, A., Larry, Gurnee, US;
GIOVANETTO, Steven, Vernon Hills, US; SMITH, T.,
Sidney, Lake Forest, US; BACEHOWSKI, V., David,
Wildwood, US; NEBGEN, Gregg, Burlington, US;
KALYANKAR, Varsha, Round Lake Beach, US

⑤④ HALOGENIDFREIE STERILISIERBARE MEHRSCICHTSPERRFOLIE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 696 15 505 T 2

DE 696 15 505 T 2

13.12.01

MEISSNER, BOLTE & PARTNER

Anwaltssozietät GbR
Postfach 860624
81633 München

696 15 505.2-08

Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein Materialien für die Herstellung von Produkten mit medizinischer Qualität und insbesondere ein Filmprodukt oder Folienprodukt, das für die Herstellung von Gegenständen, wie Kunststoffbehältern und medizinischen Schläuchen, verwendet werden kann.

Einschlägiger Stand der Technik

10 Auf dem medizinischen Gebiet, auf dem nützliche Mittel gesammelt, behandelt und in Behältern aufbewahrt, transportiert und schließlich Patienten per Infusion durch Schläuche zugeführt werden, um therapeutische Wirkungen zu erzielen, müssen die zum Herstellen der Behälter verwendeten Materialien eine einzigartige Kombination von Eigenschaften aufweisen.

20 Um zum Beispiel Lösungen visuell auf partikelförmige Verunreinigungen zu untersuchen, muß der Behälter optisch transparent sein. Für die Infusion einer Lösung aus einem Behälter durch Zusammenfallen der Behälterwände, ohne daß Luft in den Behälter eingeführt wird, muß das die Wände bildende Material ausreichend flexibel sein.

25 Das Material muß innerhalb eines weiten Temperaturbereichs funktionell sein. Das Material muß bei geringen Temperaturen wirksam sein, indem es seine Flexibilität und Festigkeit beibehält, da einige Lösungen, zum Beispiel bestimmte vorgemischte Arzneimittellösungen, bei Temperaturen, wie -25 bis -30°C, in Behältern aufbewahrt und transportiert werden, um den Abbau des Arzneimittels zu minimieren.

Das Material muß auch bei hohen Temperaturen funktionell sein, so daß es der Wärme beim Sterilisieren, einem Verfahren, dem die meisten medizinischen Packungen und Nahrungsprodukte vor dem Versand unterzogen werden, 5 widerstehen kann.

Das Sterilisierungsverfahren schließt gewöhnlich ein, daß der Behälter bei Temperaturen von typischerweise 121°C und bei einem erhöhten Druck Dampf ausgesetzt wird. Folglich muß das 10 Material dieser Temperatur und diesem Druck ohne wesentliche Verformungen widerstehen können ("Temperaturformbeständigkeit").

Damit sich das Material einfach zu vorteilhaften Gegenständen verarbeiten läßt, ist es erwünscht, daß es mit Hochfrequenz 15 ("HF"), im allgemeinen bei etwa 27,12 MHz, versiegelt werden kann. Deshalb sollte das Material Eigenschaften eines ausreichenden Dielektrizitätsverlustes besitzen, damit die HF-Energie in Wärmeenergie umgewandelt wird.

20 Eine weitere Forderung besteht darin, den Umwelteinfluß zu minimieren, wenn ein aus diesem Material hergestellter Gegenstand nach seiner gedachten Verwendung entsorgt wird. Bei Gegenständen, die in Mülldeponien entsorgt werden, ist es 25 erwünscht, möglichst wenig Material zu verwenden und bei der Herstellung des Gegenstandes das Einführen von herauslösbaren Komponenten mit geringem Molekulargewicht zu vermeiden.

Deshalb sollte das Material ein geringes Gewicht und eine 30 gute mechanische Festigkeit haben. Weitere Vorteile ergeben sich, wenn ein Material verwendet wird, das nach dem Gebrauch des Gegenstandes durch thermoplastisches Wiederaufbereiten zu anderen nützlichen Gegenständen wiederverarbeitet werden kann.

35 Bei Behältern, die durch Verbrennen entsorgt werden, muß ein Material verwendet werden, das dazu beiträgt, die Gefahren

biologischer Risiken zu beseitigen und das Entstehen anorganischer Säuren, die umweltschädlich, reizend und korrodierend sind, oder anderer Produkte, die schädlich, reizend oder auf andere Weise bei der Verbrennung unerwünscht sind, zu minimieren oder vollständig zu eliminieren.

Es ist auch wünschenswert, daß das Material frei von Zusätzen mit einem geringen Molekulargewicht, wie Weichmachern, Stabilisatoren und dergleichen, ist oder einen geringen Gehalt daran aufweist, die in die Medikamente oder biologischen Fluide oder Gewebe freigesetzt werden könnten, so daß es zu einer Gefahr für die diese Ausrüstungen verwendenden Patienten kommt oder die in diesen Ausrüstungen aufbewahrten oder behandelten Substanzen verunreinigt werden.

Bei Behältern, die Lösungen für die Transfusion enthalten, kann eine solche Verunreinigung ihren Weg in den Transfusionsweg und in den Patienten finden, so daß es zu einer Schädigung oder zum Tod des Patienten kommt.

Herkömmliche flexible Polyvinylchloridmaterialien erfüllen eine Anzahl der und in einigen Fällen die meisten vorstehend genannten Anforderungen. Polyvinylchlorid ("PVC") zeigt auch den deutlichen Vorteil, daß es eines der kostengünstigsten Materialien für die Herstellung von Ausrüstungen ist, die die vorstehenden Anforderungen erfüllen. PVC kann jedoch beim Verbrennen unerwünschte Mengen an Chlorwasserstoff (oder Salzsäure, beim Kontakt mit Wasser) erzeugen, was zu einer Korrosion der Verbrennungsvorrichtung führt.

PVC enthält gelegentlich Weichmacher, die in die Arzneimittel oder in biologischen Fluide oder Gewebe, die mit den PVC-Formulierungen in Kontakt kommen, herausgelöst werden können. Folglich wurden für den Ersatz von PVC viele Materialien erfunden. Die Fertigstellung der meisten anderen Materialien ist jedoch zu teuer, und sie erfüllen noch nicht alle vorstehend genannten Anforderungen.

13.12.01

Es hat schon viele Versuche gegeben, ein Filmmaterial für den Ersatz von PVC zu entwickeln, die meisten Versuche waren jedoch aus dem einen oder anderen Grund nicht erfolgreich. Zum Beispiel kann in dem US-Patent Nr. 4,966,795, das
5 mehrschichtige Filmzusammensetzungen offenbart, die dem Dampfsterilisieren widerstehen können, nicht durch kapazitives Hochfrequenzerwärmen verschweißt werden, somit ist das Zusammenfügen mit diesem schnellen, kostengünstigen, zuverlässigen und praktischen Verfahren nicht möglich.

10 Die Europäische Anmeldung mit der Veröffentlichungs-Nr. EP 0 310 143 A1 offenbart mehrschichtige Filme, die die meisten dieser Anforderungen erfüllen und mit HF verschweißt werden können. Die Komponenten des offenbarten Films werden
15 jedoch durch Strahlung vernetzt und können folglich mit standardgemäßen Verarbeitungsverfahren für Thermoplaste nicht wiederverarbeitet werden. Aufgrund des Bestrahlungsschrittes werden außerdem merkliche Mengen Essigsäure freigesetzt und im Material eingeschlossen.

20 Beim Dampfsterilisieren wandert die Essigsäure als Verunreinigung in den Inhalt der Verpackung, und durch eine Änderung des pH-Wertes des Inhaltes wirkt sie als möglicher chemischer Reaktant für diesen Inhalt oder als Katalysator
25 für den Abbau dieses Inhalts.

Die Hauptaufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe thermoplastischer Materialien, die jenen Materialien insgesamt überlegen sind, von denen wir wissen, daß sie
30 bisher auf diesem Fachgebiet bekannt waren oder kommerziell verwendet oder gehandelt wurden. Die Eigenschaften solcher Materialien schließen die Flexibilität, die Dehnbarkeit und die Fähigkeit der Rückstellbarkeit, nicht direkt bei Raumtemperatur, sondern innerhalb eines weiten Bereichs von
35 Umgebungs- und Tieftemperaturen, ein.

- Das Material sollte für die visuelle Prüfung optisch ausreichend transparent sein und bei Temperaturen von bis zu 121°C mittels Dampf sterilisiert werden können. Das Material sollte erheblichen Belastungen unterzogen werden können, ohne
- 5 daß es durch das Dehnen weiß wird, was auf einen physikalischen und einen kosmetischen Mangel hinweisen kann. Eine weitere Aufgabe besteht darin, daß das Material durch HF-Verfahren zusammengefügt werden kann.
- 10 Eine weitere Aufgabe ist, daß das Material im wesentlichen frei von herauslösbaren Zusätzen mit geringem Molekulargewicht ist und durch Verbrennen sicher entsorgt werden kann, ohne daß wesentliche Mengen korrodierender, anorganischer Säuren entstehen. Eine weitere Aufgabe besteht
- 15 darin, daß das Material nach der Verwendung durch standardgemäße Verarbeitungsverfahren für Thermoplasten wiederverwertet werden kann.
- Es ist auch erwünscht, daß das Material beim
- 20 Herstellungsverfahren gewonnenes, wiederaufbereitetes Abfallmaterial aufnehmen kann, so daß Materialkosten eingespart werden und der Abfall bei der Herstellung vermindert wird. Schließlich sollte das Material als kostengünstige Alternative für verschiedene PVC-
- 25 Formulierungen dienen, die gegenwärtig für medizinische Ausrüstungen verwendet werden.
- Wenn für die Herstellung einer gemischten Zusammensetzung mehr als ein Polymer eingemischt wird, ist es schwierig, alle
- 30 vorstehend genannten Aufgaben gleichzeitig zu lösen. In den meisten Fällen kann eine gemischte Zusammensetzung zum Beispiel Licht streuen, somit erfüllt sie die Aufgabe der optischen Klarheit nicht.
- 35 Die Intensität der Lichtstreuung (als Trübung gemessen) hängt von der Größe der Domänen der Komponenten im Bereich von Mikrometern (μm) und davon ab, wie nahe die Brechungsindizes

der Komponenten beieinander liegen. Als allgemeine Regel gilt, daß die Auswahl der Komponenten eine schwierige Aufgabe darstellt, die in befriedigender Weise zu Domänen mit sehr geringer Größe und dennoch bei einer minimalen Fehlanpassung der Brechungsindizes verarbeitet werden können.

Zusätzlich zu den vorstehend aufgeführten erwünschten Eigenschaften ist es bei vielen Lagerungszwecken in der Medizin und bei Nahrungsmitteln erwünscht, einen Film anzugeben, der Sperreigenschaften gegenüber dem Durchdringen von Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser zeigt. Bei medizinischen Lösungen, die mit der gewünschten Konzentration eines Arzneimittels oder gelösten Stoffs abgepackt sind, trägt die Sperre für Wasser dazu bei, diese Konzentration aufrecht zu erhalten, indem das Entweichen des Wassers aus dem Behälter verhindert wird.

Bei Lösungen, die Puffer zur Verhinderung von Änderungen des pH-Wertes, wie den gewöhnlich verwendeten Natriumbicarbonat-Puffer, aufweisen, trägt die Sperre für Kohlendioxid dazu bei, den Puffer zu erhalten, indem das Entweichen von Kohlendioxid aus dem Behälter verhindert wird.

Bei medizinischen Lösungen, die Proteine oder Aminosäuren enthalten, trägt die Sperre für Sauerstoff dazu bei, den Eintritt von Sauerstoff zu verhindern, der das Protein oder die Aminosäure oxidieren kann, so daß die Lösung für den gedachten Zweck unwirksam wird. Bei Lebensmittelbehältern trägt diese Sperre dazu bei, den Geschmack in den Nahrungsmitteln zu halten und von den die Nahrungsmittel umgebenden Gegenständen fernzuhalten.

Ein solcher Film kann zum Herstellen von Behältern und anderen medizinischen Ausrüstungen verwendet werden, um gegenüber Sauerstoff empfindliche, enterale und parenterale Lösungen aufzunehmen, zu behandeln und zu handhaben. Viele dieser Lösungen werden in einem Behälter aufbewahrt und

13.12.01

versandt, der am Ende nach dem Füllen des Behälters sterilisiert werden muß.

Herkömmliche Behälter zum Aufbewahren von gegenüber
5 Sauerstoff empfindlichen Materialien, wie Vitaminen, werden aus einem Film hergestellt, der laminiert ist und Folien- und/oder Sperrschichten aus Polyvinylidendichlorid (PVDC) enthält.

10 Solche laminierten Filme sind im Vergleich mit den erfindungsgemäßen koextrudierten Filmprodukten, auf eine Liefereinheit bezogen, ziemlich teuer. Die Laminatfolie und die PVDC-Filme sind außerdem nicht für Hochfrequenzenergie empfindlich und können folglich nicht mit HF-Schweißverfahren
15 versiegelt werden.

Die Folienbehälter behalten, selbst wenn sie mit Nylon verstärkt sind, eine zerbrechliche Struktur, die für die
Biegerißbildung und nadelfeine Löcher anfällig ist, und haben
20 eine geringe Schlagfestigkeit. Außerdem weisen PVDC enthaltende Filme große Mengen an extrahierbaren Bestandteilen auf, die bekanntlich von den Klebemitteln stammen, die zum Laminieren des Films verwendet wurden. PVDC enthält auch Chlor, das bei der Entsorgung einen schädlichen
25 Einfluß auf die Umwelt ausüben kann.

Ethylen-Vinylalkohol stellt ein weiteres wirksames Sperrmaterial dar. Ethylen-Vinylalkohol hat jedoch bei einer Verwendung Probleme gezeigt, bei der das Material einem
30 Sterilisierungsverfahren in einem Autoklaven unterzogen werden muß, das bei normalen Autoklaventemperaturen den Schmelzpunkt von Ethylen-Vinylalkohol übersteigt.

Die vorliegende Erfindung dient der Lösung dieser und
35 weiterer Probleme.

Offenbarung der Erfindung

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden bestimmte mehrschichtige, auf Polymer basierende Strukturen angegeben.

- 5 Die Strukturen können zu medizinischen Gegenständen, wie Behältern für die Aufbewahrung medizinischer Lösungen oder Blutprodukte, Blutbeuteln und verwandten Gegenständen oder anderen Produkten verarbeitet werden, die aus mehrschichtigen Strukturen aufgebaut sind.

10

Die vorliegende Erfindung gibt eine mehrschichtige Struktur an, die folgendes aufweist:

eine Hautschicht,

eine Sperrschicht und

- 15 eine für Hochfrequenz empfindliche Schicht mit einem ersten Polyolefin in einer Menge im Bereich von 30 bis 60 Gew.-% der für Hochfrequenz empfindlichen Schicht, einem zweiten Polyolefin in einer Menge im Bereich von 25 bis 50 Gew.-% der für Hochfrequenz empfindlichen Schicht, mit einem für
- 20 Hochfrequenz empfindlichen Polymer in einer Menge im Bereich von 3 bis 40 Gew.-% der für Hochfrequenz empfindlichen Schicht und mit einem Styrol-Kohlenwasserstoff-Blockcopolymer in einer Menge im Bereich von 5 bis 40 Gew.-% der für Hochfrequenz empfindlichen Schicht,
- 25 die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Sperrschicht von einer Sandwich-Sperrschicht mit 2 bis 10 Einheiten der Sperrschicht und einer Verbindungsschicht gebildet ist.

- Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen
- 30 mehrschichtigen Film bzw. eine mehrschichtige Folie mit folgenden physikalischen Eigenschaften anzugeben:

- (1) mechanischer Modul von weniger als 275790 kN/m² (40000 psi) und stärker bevorzugt weniger als 172369 kN/m² (25000 psi), gemessen nach ASTM D-882,
- 35 (2) Rückstellung der Länge nach einer ersten Verformung von 20 % von mehr als oder gleich 70 % und stärker bevorzugt mehr als oder gleich 75 %,

- (3) optische Trübung von weniger als 30 % und stärker bevorzugt weniger als 15 %, bei einer 0,23 mm (9 mil) dicken Zusammensetzung gemäß ASTM D-1003 gemessen,
- (4) der bei 1 Hz bei den Verarbeitungstemperaturen gemessene Verlustfaktor ist größer als 1,0 und stärker bevorzugt größer als 2,0,
- (5) der Gehalt an elementaren Halogenen beträgt weniger als 0,1 % und stärker bevorzugt weniger als 0,01 %,
- (6) der wasserlösliche Anteil mit geringem Molekulargewicht beträgt weniger als 0,1 % und stärker bevorzugt weniger als 0,005 %,
- (7) der maximale Dielektrizitätsverlust zwischen 1 und 60 MHz und im Temperaturbereich von 25 bis 250°C ist größer als oder gleich 0,05 und stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,1,
- (8) die Autoklavenbeständigkeit, durch die Kriechdehnung der Probe bei 121 °C unter einer Belastung von 186 kN/m² (27 psi) gemessen, beträgt weniger als oder gleich 60 % und stärker bevorzugt weniger als oder gleich 20 % und
- (9) es gibt kein Weißwerden durch Dehnen nach dem Dehnen bei mäßigen Geschwindigkeiten von etwa 20 inch (50 cm) pro Minute bei einer Dehnung von etwa 100 %, und es wird festgestellt, ob das Weißwerden durch Dehnen auftritt oder nicht.

25

Die erfindungsgemäße mehrschichtige Struktur weist eine Hautschicht auf, die vorzugsweise aus Polypropylencopolymeren mit Styrol-Kohlenwasserstoff-Blockcopolymeren besteht. Stärker bevorzugt umfaßt sie ein Propylencopolymer mit Ethylen-Buten-Styrol ("SEBS") im Bereich von 0 bis 20 Gew.-% der Hautschicht. Die Struktur schließt ferner eine für Hochfrequenz ("HF") empfindliche Schicht ein, die an der Hautschicht haftet.

35

Diese HF-Schicht besteht aus einer ersten Komponente aus einem Polypropylenpolymer, einen zweiten Komponente aus einem von Propylen verschiedenen Polyolefin (ein solches, das keine

sich wiederholenden Propylen-Einheiten enthält), einer dritten Komponente aus einem für Hochfrequenz empfindlichen Polymer und einer vierten Komponente aus einem polymeren Kompatibilitätsmittel.

5

In anderen Ausführungsbeispielen werden der Haut- und der HF-Schicht weitere Schichten, wie Kern-, Abfall- und Sperrschichten, hinzugefügt, so daß die entstehende Filmstruktur eine zusätzliche oder bessere Funktionalität erhält.

10

Die HF-Schicht ist Gegenstand der US-A-5 686 527 (gleichzeitig eingereichte US-Patentanmeldung, Akten-Nr. 1417 P030). Die erfindungsgemäße mehrschichtige Filmstruktur zeigt weitere Merkmale, die die Zusammensetzungen der HF-Schicht allein nicht bieten. Diese weiteren Merkmale des mehrschichtigen Films schließen einen Glanz der Außenoberfläche und eine geringere Klebrigkeit der Außenoberfläche der Filmstruktur ein. Außerdem hat die mehrschichtige Filmstruktur bessere Dampfsperreigenschaften, eine größere Festigkeit und optische Klarheit und ist sauberer oder zeigt eine geringere Neigung, in den Inhalt des Behälters zu wandern.

20

Die Kernschicht, die zwischen der Hautschicht und der HF-Schicht angeordnet ist, besteht aus drei Komponenten. Vorzugsweise sind die erste Komponente Polypropylen, das etwa 40 % der Kernschicht ausmacht, die zweite Komponente Polyethylen mit extrem niedriger Dichte ("ULDPE"), das etwa 50 Gew.-% der Kernschicht ausmacht, und die dritte Komponente ein Styrol-Kohlenwasserstoff-Blockcopolymer und stärker bevorzugt ein SEBS-Blockcopolymer, das etwa 10 Gew.-% der Kernschicht ausmacht. Die gesamte Kernschicht sollte 0,1016 mm (4,0 mil) dick sein.

30

35

Es ist unter anderem aus ökonomischen Gründen auch wünschenswert, wiederaufbereitetes Abfallmaterial, das bei

13.12.01

der Verarbeitung des Filmmaterials gewonnen wurde, wieder in die Zusammensetzung der Filmstruktur einzuführen. Das kann dazu führen, daß eine wesentliche Menge des Abfallmaterials, in Gewichtsprozent, der gesamten Schichtstruktur verwendet wird, so daß die Kosten des Filmproduktes wesentlich verringert werden.

Das wiederaufbereitete Abfallmaterial kann entweder als zusätzliche einzelne Schicht, die irgendwo zwischen der Hautschicht und der HF-Schicht angeordnet ist, in die vorstehend beschriebene Struktur eingeführt werden oder kann als zusätzliche Komponente in die Kernschicht gemischt werden. In jedem Fall werden durch die Wiederaufbereitung des Abfallmaterials deutliche Ressourcen eingespart.

Um die Gassperreigenschaften der Struktur zu verbessern, ist die Einführung einer Sperrschicht zwischen der Hautschicht und der HF-Schicht erwünscht. Die Sperrschicht kann mit Verbindungsschichten aus einem Klebstoff an den umgebenden Schichten angebracht werden.

Die Sperrschicht kann aus Ethylen-Vinylalkoholen, wie dem unter der Bezeichnung Evalca (Evalca Co.) vertriebenen, stark glasartigem oder kristallinem Polyamid, wie Sclar PA® (Dupont Chemical Co.) und Acrylnitrilcopolymeren mit einem hohen Nitrilgehalt, wie den unter der Handelsbezeichnung Barex® von British Petroleum gehandelten, ausgewählt werden.

Insbesondere hat die Sperrstruktur eine Hautschicht aus Polypropylen mit einer Dicke im Bereich von 0,013 bis 0,102 mm (0,5 mil bis 4,0 mil), stärker bevorzugt 0,025 bis 0,076 mm (1,0 bis 3,0 mil) und besonders bevorzugt von 0,025 mm (1,0 mil), eine Sperrschicht aus Ethylen-Vinylalkohol mit einer Dicke im Bereich von 0,0076 bis 0,13 mm (0,3 mil bis 5,0 mil), stärker bevorzugt 0,038 bis 0,102 mm (1,5 mil bis 4,0 mil) und besonders bevorzugt von 0,051 mm (2,0 mil), und eine für HF empfindliche Schicht im Bereich von 0,051 bis

13.12.01

0,203 mm (2,0 bis 8,0 mil), stärker bevorzugt 0,076 bis 0,152 mm (3,0 bis 6,0) und besonders bevorzugt von 0,102 mm (4,0 mil).

- 5 Es hat sich gezeigt, daß eine solche Struktur Sterilisierungstemperaturen im Autoklaven unterzogen werden kann, ohne daß die Integrität der Ethylen-Vinylalkohol-Schicht verlorengeht.
- 10 Eine bessere Beständigkeit gegenüber dem Durchdringen von Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxid wurde dadurch erreicht, daß die Sperrschicht in mehrere übereinandergestapelte Lagen dünner Sperrschichten unterteilt wurde, die durch Verbindungsschichten getrennt sind.
- 15 Eine einzelne 0,076 mm (3,0 mil) dicke Sperrschicht kann in irgendeiner Anzahl von zwei bis zehn Sperrschichten unterteilt werden. In einem Ausführungsbeispiel mit zehn Sperrschichten wäre jede Sperrschicht 0,0076 mm (0,3 mil) dick, und jede Schicht wird durch eine Verbindungsschicht getrennt.
- 20 Eine Filmstruktur mit einer solchen mehrlagigen Sandwich-Sperre würde den eben vorstehend erläuterten Sperrfilmstrukturen ähneln, die eine Hautschicht aus Polypropylen, eine Verbindungsschicht und eine mehrschichtige Sandwich-Sperre mit 1 bis 10 aufeinanderfolgenden Sperr- und Verbindungsschicht-Einheiten hat, denen die HF-aktive Schicht oder eine Siegelmittelschicht aus einem Polyolefin, wie
- 30 Polyethylen oder Polypropylen, folgt.

- Es hat sich gezeigt, daß Folien oder Filme mit der oben genannten Struktur und den oben genannten Zusammensetzungen flexibel und optisch klar sind, durch Dehnen nicht weiß werden und mit Dampf und Strahlung sterilisiert werden können. Außerdem sind diese Filme mit medizinischen Anwendungszwecken vereinbar, da die den Film bildenden
- 35

Komponenten eine minimale Extrahierbarkeit gegenüber den Fluiden und dem Inhalt hat, mit denen die Zusammensetzung in Kontakt kommt. Außerdem sind die Filme umweltverträglich, da sie beim Verbrennen keine schädlichen Abbauprodukte erzeugen.
5 Schließlich bieten die Filme eine kostengünstige Alternative zu PVC.

Weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung sind in der Zeichnungsfigur und der ausführlichen Beschreibung der bevorzugten Ausführungsbeispiele der Erfindung beschrieben
10 und werden dadurch deutlich.

Kurze Beschreibung der Zeichnungsfiguren

- 15 Fig. 1 zeigt einen Querschnitt einer zweischichtigen Filmstruktur;
Fig. 2 zeigt einen Querschnitt einer dreischichtigen Filmstruktur, die eine Kernschicht einschließt, mit der Film gemäß Fig. 1 ergänzt wurde;
20 Fig. 3 zeigt einen Querschnitt des Films in Fig. 1 mit einer Lösungsschicht;
Fig. 4 zeigt einen Querschnitt einer vierschichtigen Struktur mit einer einzelnen Schicht eines Abfallmaterials zwischen der Haut- und der
25 Kernschicht;
Fig. 5 zeigt einen Querschnitt einer Filmstruktur, wobei wiederaufbereitetes Abfallmaterial als einzelne Schicht zwischen der Kern- und der HF-Schicht verwendet wird;
30 Fig. 6 zeigt einen Querschnitt einer Filmstruktur, wobei wiederaufbereitetes Abfallmaterial als einzelne Schicht verwendet wird, die die Kernschicht in zwei Kernschichten trennt;
Fig. 7 zeigt einen Querschnitt einer erfindungsgemäßen
35 Filmstruktur mit sieben Schichten, die eine Sperrschicht zwischen der Kern- und der HF-Schicht und zwei Verbindungsschichten einschließt;

13.12.01

- Fig. 8 zeigt die gleiche Struktur wie Fig. 6, außer daß die Sperrschicht zwischen der Kernschicht und den Hautschichten angeordnet ist;
- Fig. 9 zeigt einen Querschnitt einer Filmstruktur mit einer Sperrschicht, die die Kernschichten unterteilt;
- Fig. 10 zeigt einen aus einer dieser Filmstrukturen hergestellten Behälter;
- Fig. 11 zeigt einen Querschnitt einer Struktur mit einer Hautschicht, einer Sperrschicht und einer HF-Schicht;
- Fig. 12 zeigt die Struktur von Fig. 11, die außerdem Verbindungsschichten zwischen den grundsätzlichen Schichten einschließt;
- Fig. 13 zeigt einen mehrschichtigen Film mit einer Polypropylenschicht, die die HF-Schicht unterteilt und
- Fig. 14 zeigt einen mehrschichtigen Film und erläutert die in der vorliegenden Erfindung verwendete, in 2 bis 10 Schichten unterteilte Sperrschicht.
- Die Fig. 1 bis 13 bieten eine Hintergrundinformation und sollen keine im Umfang der vorliegenden Erfindung liegenden Strukturen darstellen.
- Gemäß der vorliegenden Erfindung werden mehrschichtige Filmstrukturen bereitgestellt, die die vorstehend aufgeführten Anforderungen erfüllen.
- Fig. 1 zeigt eine zweischichtige Filmstruktur 10 mit einer Hautschicht 12 und einer für Hochfrequenz ("HF") empfindlichen Schicht 14. Die Hautschicht 12 verleiht Temperaturformbeständigkeit und Abriebfestigkeit und kann ein Polypropylen, wie ein mit Styrol-Kohlenwasserstoff-Blockcopolymeren gemischtes Polypropylencopolymer sein. Die Hautschicht 12 kann ein Polypropylencopolymer sein, das in einem Bereich von 0 bis 20 Gew.-% mit einem SEBS-Blockcopolymer gemischt ist. Die Hautschicht 12 hat

13101

typischerweise eine Dicke im Bereich von 0,0051 bis 0,076 mm
(0,2 bis 3,0 mil).

Die erfindungsgemäße für HF empfindliche Schicht 14 sollte in
5 einem Temperaturbereich von Umgebungstemperatur bis 250 °C
bei Frequenzen im Bereich von 1 bis 60 MHz einen
Dielektrizitätsverlust von mehr als 0,05 haben. Die HF-
Schicht 14 hat vorzugsweise vier Komponenten. Die HF-Schicht
14 verleiht der Filmstruktur 10 HF-Siegelfähigkeit,
10 Flexibilität, Temperaturformbeständigkeit und Kompatibilität.

Die erste Komponente der HF-Schicht 14 wird aus
Polypropylencopolymeren und vorzugsweise statistischen
Copolymeren von Propylen/ α -Olefinen ("PPE") ausgewählt. Die
15 PPE besitzen die erforderliche Steifigkeit und
Biegefestigkeit bei Autoklaventemperaturen von etwa 121°C.

Die PPE sind jedoch selbst zu steif, um die
Flexibilitätsanforderungen zu erfüllen. Wenn sie durch
20 Mischen mit bestimmten Polymeren mit einem geringen Modul
kombiniert werden, kann eine gute Flexibilität erzielt
werden.

Diese Copolymere mit einem geringen Modul können auf Ethylen
25 basierende Copolymere, wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymere
("EVA"), Copolymere von Ethylen und α -Olefinen oder die
sogenannten Polyethylene mit extrem niedriger Dichte
("ULDPE") (typischerweise weniger als 0,90 kg/l)
einschließen.

30 Diese ULDPE schließen jene, die unter den
Handelsbezeichnungen TAFMER® (Mitsui Petrochemical Co.) mit
der Produktbezeichnung A485, Exact® (Exxon Chemical Company)
und mit den Produktbezeichnungen 4023-4024 gehandelt werden,
35 und die technischen Polymere Insite® (Dow Chemical Co.) ein.

13.12.01

Außerdem haben sich Poly(buten-1) ("PB"), wie die von Shell Chemical Company unter den Produktbezeichnungen PB-8010, PB-8310 gehandelten, thermoplastische Elastomere, die auf SEBS-Blockcopolymeren basieren (Shell Chemical Company),
5 Polyisobuten ("PIB") mit den Produktbezeichnungen Vistanex L-80, L-100, L-120, L-140 (Exxon Chemical Company),
Ethylenalkylacrylat, Methylacrylatcopolymere ("EMA"), wie die mit der Produktbezeichnung EMAC 2707 und DS-1130 (Chevron),
und n-Butylacrylate ("ENBA") (Quantum Chemical) als
10 akzeptable Copolymere erwiesen.

Es sind auch Ethylencopolymere, wie die Acryl- und Methacrylsäurecopolymere, und teilweise neutralisierte Salze und Ionomere davon, wie PRIMACOR® (Dow Chemical Company) und
15 SURYLN® (E.I. DuPont de Nemours & Company) akzeptabel.

Auf Ethylen basierende Copolymere haben typischerweise einen Schmelzpunkt von weniger als etwa 110 °C, sie sind für Autoklavenzwecke bei 121 °C nicht geeignet. Außerdem ist es
20 nur in einem begrenzten Bereich der Anteile jeder Komponente möglich, daß die Anforderungen bezüglich der Flexibilität und der Eignung für einen Autoklaven gleichzeitig erfüllt werden.

Die erste Komponente wird vorzugsweise aus der Gruppe von
25 Homopolymeren von Polypropylen und statistischen Copolymeren von Polypropylen mit α -Olefinen ausgewählt, sie bildet 30 bis 60 %, stärker bevorzugt 35 bis 45 % und besonders bevorzugt 45 %, bezogen auf das Gewicht der für Hochfrequenz empfindlichen Schicht.

30 Zum Beispiel sind statistische Copolymere von Propylen und Ethylen, bei denen der Ethylengehalt in einer Menge im Bereich von 0 bis 6 % und stärker bevorzugt im Bereich von 2 bis 6 % des Gewichtes von Propylen liegt, als erste
35 Komponente bevorzugt.

13.12.01

- Die zweite Komponente der HF-Schicht 14 verleiht der HF-Schicht 14 Flexibilität und Biegsamkeit bei geringen Temperaturen und wird aus der Gruppe ausgewählt, die aus Polyolefinen ohne sich wiederholende Propylen-Einheiten ("nicht auf Propylen basierende Polyolefine"), einschließlich
- 5 Ethylencopolymere, die ULDPE einschließen, Polybuten, Buten-Ethylen-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat, Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt zwischen 18 und 50 %, Ethylen-
- 10 Methylacrylat-Copolymere mit einem Gehalt an Methylacrylat von 20 bis 40 %, Copolymere von Ethylen und n-Butylacrylat mit einem Gehalt an n-Butylacrylat von 20 bis 40 % und Ethylen-Acrylsäure-Copolymere mit einem Gehalt an Acrylsäure von mehr als 15 %, besteht.
- 15 Ein Beispiel dieser Produkte wird unter Produktbezeichnungen, wie Tafmer A-4085 (Mitsui), EMAC DS-1130 (Chevron), Exact 4023, 4024 und 4028 (Exxon) gehandelt. Die zweite Komponente ist vorzugsweise entweder ULDPE, das von Mitsui Petrochemical Company unter der Bezeichnung TAFMER A-4085 gehandelt wird,
- 20 oder Poly(buten-1), PB8010 und PB8310 (Shell Chemical Co.) und sollte 25 bis 50 %, stärker bevorzugt 35 bis 45 % und besonders bevorzugt 45 %, auf das Gewicht der für Hochfrequenz empfindlichen Schicht bezogen, ausmachen.
- 25 Die erste und die zweite Komponente der HF-Schicht 14 können durch eine einzige Komponente ersetzt werden, die aus flexiblen Olefinen mit einem hohen Schmelzpunkt, wie den Polypropylenen ausgewählt ist, die von der Rexene Company unter der Produktbezeichnung FPO gehandelt werden. Der
- 30 Schmelzpunkt dieser Komponente sollte höher als 130°C sein und der Modul sollte kleiner als 137895 kN/m² (20000 psi) sein. Diese Komponente sollte 30 bis 60 Gew.-% der HF-Schicht ausmachen.
- 35 Um der HF-Schicht 14 einen HF-Dielektrizitätsverlust zu verleihen, sind als dritte Komponente der Filmstruktur 10 bestimmte bekannte Bestandteile mit einem hohen

13.12.01

Dielektrizitätsverlust enthalten. Zum Beispiel zeigen EVA und
EMA mit einem ausreichend hohen Comonomergehalt bei 27 MHz
signifikante Verlusteigenschaften, so daß die
Zusammensetzungen durch ein dielektrisches Verfahren
5 versiegelt werden können.

Polyamide als eine Materialklasse und Copolymere von Ethylen-
Vinylalkohol ("EVOH") (typischerweise durch Hydrolyse von
EVA-Copolymeren hergestellt) besitzen beide die Eigenschaften
10 eines hohen Dielektrizitätsverlustes bei geeigneten
Temperaturen. Andere aktive Materialien schließen PVC,
Vinylidinchloride und -fluoride, Copolymere von Bisphenol A
und Epichlorhydrinen, die als PHENOXYS® (Union Carbide)
bekannt sind, ein.

15 Durch einen deutlichen Gehalt an diesen Chlor und Fluor
enthaltenden Polymeren werden sie jedoch nicht
umweltverträglich, da das Verbrennen dieses Materials
anorganische Säuren erzeugt. Deshalb wird die dritte
20 Komponente der HF-Schicht 14 vorzugsweise aus der Klasse der
Polyamide ausgewählt.

Die Polyamide gemäß dieser Erfindung werden vorzugsweise aus
aliphatischen Polyamiden, die durch eine
25 Kondensationsreaktion von Diaminen mit einer Kohlenstoffzahl
im Bereich von 2 bis 13 erhalten werden, aliphatischen
Polyamiden, die durch eine Kondensationsreaktion von Disäuren
mit einer Kohlenstoffzahl im Bereich von 2 bis 13 erhalten
werden, Polyamiden, die durch die Kondensationsreaktion von
30 Dimerfettsäuren und Amid enthaltenden Copolymeren erhalten
werden (statistische Copolymere, Block- oder
Pfcopolymere), ausgewählt.

Polyamide, wie Nylonmaterialien, werden in großem Umfang in
35 einem Filmmaterial verwendet, da sie dem Film eine
Abriebfestigkeit verleihen. Nylonmaterialien kommen jedoch
selten in der Schicht vor, die mit medizinischen Lösungen in

13.12.01

Kontakt kommt, da sie die Lösung typischerweise verunreinigen, weil es zu einem Auswaschen in die Lösung kommt.

- 5 Die Anmelder der vorliegenden Erfindung haben jedoch festgestellt, daß verschiedene Dimerfettsäure-Polyamide, die zum Beispiel von Henkel Corporation unter den Produktbezeichnungen MACROMELT und VERSAMID gehandelt werden, nicht zu einer solchen Verunreinigung führen und deshalb die
- 10 besonders bevorzugte dritte Komponente der HF-Schicht 14 darstellen. Die dritte Komponente sollte 3 bis 40 %, stärker bevorzugt 7 bis 13 % und besonders bevorzugt 10 %, auf das Gewicht der HF-Schicht 14 bezogen, ausmachen.
- 15 Die vierte Komponente der HF-Schicht verleiht eine Kompatibilität zwischen den polaren und den nichtpolaren Komponenten der HF-Schicht 14. Die vierte Komponente wurde aus Styrol-Kohlenwasserstoff-Blockcopolymeren und vorzugsweise SEBS-Blockcopolymeren ausgewählt, die mit
- 20 Maleinsäureanhydrid-, Epoxy- oder Carboxylat-Funktionalitäten modifiziert sind. Besonders bevorzugt ist die vierte Komponente ein SEBS-Blockcopolymer, das mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiert ist.
- 25 Ein solches Produkt wird von Shell Chemical Company unter der Produktbezeichnung KRATON RP-6509 gehandelt. Die vierte Komponente sollte 5 bis 40 %, stärker bevorzugt 7 bis 13 % und besonders bevorzugt 10 %, bezogen auf das Gewicht der HF-Schicht 14, ausmachen.
- 30 Es kann auch erwünscht sein, in die HF-Schicht 14 des SEBS-Blockcopolymers, das nicht mit den vorstehend genannten funktionellen Gruppen modifiziert ist, eine fünfte Komponente, wie die von Shell Chemical Company unter der
- 35 Produktbezeichnung KRATON G-1652 gehandelte, aufzunehmen. Diese Komponente sollte 5 bis 40 Gew.-% der HF-Schicht,

stärker bevorzugt 7 bis 13 % und besonders bevorzugt 10 % ausmachen.

Die für HF empfindliche Schicht hat vorzugsweise eine Dicke
5 im Bereich von 0,025 bis 0,229 mm (1 bis 9 mil), stärker
bevorzugt 0,127 bis 0,203 mm (5,0 mil bis 8,0 mil) und
besonders bevorzugt 0,127 mm (5,0 mil). Die Hautschicht hat
eine Dicke im Bereich von 0,0051 mm bis 0,762 mm (0,2 bis 3,0
mil) und besonders bevorzugt 0,0127 mm (0,5 mil).

10 Fig. 2 zeigt eine Struktur mit einer Kernschicht 16, die
zwischen der Hautschicht 12 und der HF-Schicht 14 angeordnet
ist. Die Kernschicht 16 verleiht der Filmstruktur 10
Temperaturformbeständigkeit und Flexibilität und verleiht
15 eine Kompatibilität zwischen den Komponenten der Filmstruktur
10. Die Kernschicht hat typischerweise eine Dicke im Bereich
von 0,0127 bis 0,254 mm (0,5 bis 10 mil) und stärker
bevorzugt 0,0254 bis 0,1016 mm (1 bis 4 mil).

20 Die Kernschicht 16 schließt drei Komponenten ein. Die erste
Komponente ist ein Polyolefin und vorzugsweise ein
Polypropylen in einer Menge, die einen Bereich von 20 bis 60
Gew.-% der Kernschicht 16, stärker bevorzugt 35 bis 50 % und
besonders bevorzugt 45 % der Kernschicht 16 ausmacht.

25 Die zweite Komponente der Kernschicht 16 wird aus der Gruppe,
die aus Verbindungen besteht, die der Kernschicht 16
Flexibilität verleihen, einschließlich ULDPE und
Polybutencopolymeren, ausgewählt. Die zweite Komponente der
30 Kernschicht ist vorzugsweise ULDPE oder Poly(buten-1) in
einer auf das Gewicht bezogenen Menge von 40 % bis 60 %,
stärker bevorzugt 40 bis 50 % und besonders bevorzugt 40 %.

Die dritte Komponente der Kernschicht 16 wird aus einer
35 Gruppe von Verbindungen ausgewählt, die die Kompatibilität
zwischen den Komponenten der Kernschicht 16 verleiht, und
schließt Styrol-Kohlenwasserstoff-Blockcopolymere und

besonders bevorzugt SEBS-Blockcopolymere ein. Die dritte Komponente liegt vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 5 bis 40 Gew.-% der Kernschicht 16, stärker bevorzugt 7 bis 15 % und besonders bevorzugt 15 % vor.

5

Es ist auch möglich, der Kernschicht eine vierte Komponente 16 hinzuzufügen - wiederaufbereitetes Abfallmaterial vom Zuschneiden, das bei der Herstellung von Behältern gewonnen wurde. Das Abfallmaterial wird innerhalb der Kernschicht 16 verteilt. Das Abfallmaterial kann vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-% der Kernschicht 16 und stärker bevorzugt im Bereich von 10 bis 30 % und besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 12 % zugesetzt werden.

15 Fig. 3 zeigt die Struktur eines Films oder einer Folie von Fig. 1, die eine Lösungsschicht 17 einschließt, die an der Seite der HF-Schicht haftet, die zur Hautschicht 12 entgegengesetzt ist. Die Lösungsschicht 17 schließt drei Komponenten ein, die aus den gleichen ersten drei
20 Komponenten und den gleichen Bereichen für die Gewichtsprozentsätze der vorstehend aufgeführten Kernschicht 16 ausgewählt werden können. Die Lösungsschicht 17 hat vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 0,0051 bis 0,0254 mm (0,2 bis 1,0 mil) und besonders bevorzugt von 0,0254 mm (1,0
25 mil).

Fig. 4 zeigt eine mehrschichtige Filmstruktur mit einer Hautschicht 12, einer Kernschicht 16 und einer HF-Schicht 14, wie sie vorstehend beschrieben ist, mit einer zusätzlichen
30 einzelnen Abfallmaterialschicht 20 zwischen der Hautschicht 12 und der Kernschicht 16. Fig. 5 zeigt die einzelne Abfallmaterialschicht 20 zwischen der Kernschicht 16 und der HF-Schicht 14.

35 Fig. 6 zeigt die Abfallmaterialschicht 20, die die Kernschicht 16 in eine erste und eine zweite Kernschicht 14a und 14b unterteilt. Die Schicht aus dem wiederaufbereiteten

Material sollte vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 0,0127 bis 0,127 mm (0,5 bis 5,0 mil) und besonders bevorzugt von 0,0254 mm (1,0 mil) haben.

- 5 Fig. 7 zeigt eine erfindungsgemäße mehrschichtige Struktur mit sieben Schichten, die die vorstehend erläuterte Hautschicht 12, Kernschicht 16 und HF-Schicht 14 einschließen, wobei zwischen der Kernschicht 16 und der HF-Schicht 14 eine Sperrschicht 26 angeordnet und mit Hilfe
10 von Verbindungsschichten 28 daran haftet, die an den entgegengesetzten Seiten der Sperrschicht 26 angebracht sind.

- Fig. 8 zeigt die Sperrschicht 26 zwischen der Kernschicht 16 und der Hautschicht 12. Fig. 9 zeigt die Sperrschicht 26, die
15 die Kernschicht 14 in zwei Kernschichten 14a und 14b unterteilt. Die Sperrschicht 26 verbessert die Gassperreigenschaften der Filmstruktur 10.

- Die Sperrschicht 26 wird aus der Gruppe ausgewählt, die aus
20 Ethylen-Vinylalkoholen, wie die unter der Bezeichnung Evalca (Evalca Co.) gehandelten, stark glasartigem oder kristallinem Polyamid, wie Sclar PA® (Dupont Chemical Co.), Acrylnitrilcopolymeren mit hohem Nitrilgehalt, wie Barex®, die von British Petroleum gehandelt werden, besteht. Die
25 Sperrschicht 26 ist vorzugsweise ein Ethylen-Vinylalkohol und hat eine Dicke im Bereich von 0,076 bis 0,0381 mm (0,3 bis 1,5 mil) und besonders bevorzugt von 0,0254 mm (1,0 mil).

- Die Verbindungsschichten 28 können aus modifizierten
30 Polyolefinen und modifizierten Ethylen-Propylen-Copolymeren, wie denen ausgewählt werden, die unter den Produktbezeichnungen Admer (Mitsui), das ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polypropylen ist, Prexar (Quantum Chemical Co.) und Bynel (Dupont) gehandelt werden,
35 und sollten eine Dicke im Bereich von 0,0051 mm bis 0,0254 mm (0,2 bis 1,0 mil) und besonders bevorzugt von 0,0127 mm (0,5 mil) haben.

Fig. 11 zeigt eine Struktur mit einer Hautschicht 12, einer Sperrschicht 26 und einer HF-Schicht 14. Die Hautschicht kann ein Polyolefin, einschließlich Polypropylen (modifiziert und nicht modifiziert), Polyethylen und Polyolefine, die mit Styrol-Kohlenwasserstoff-Blockcopolymeren gemischt sind, wie ein Styrol-Ethylen-Buten-Styrol-Blockcopolymer, sein. Fig. 12 zeigt die Struktur von Fig. 11 mit wahlfreien Verbindungsschichten 28, die zwischen den grundsätzlichen Schichten angeordnet sind.

10

Die Hautschicht 12 hat vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 0,0127 bis 0,1016 mm (0,5 mil bis 4,0 mil), stärker bevorzugt im Bereich von 0,0254 bis 0,0762 mm (1,0 mil bis 3,0 mil) und besonders bevorzugt von 0,0508 mm (2,0 mil); die Sperrschicht 26 hat eine Dicke im Bereich von 0,0076 bis 0,127 mm (0,3 mil bis 5,0 mil), stärker bevorzugt 0,0381 bis 0,1016 mm (1,5 mil bis 4,0 mil) und besonders bevorzugt von 0,0508 mm (2,0 mil), die HF-Schicht 14 hat eine Dicke im Bereich von 0,0508 bis 0,2032 mm (2,0 mil bis 8,0 mil), stärker bevorzugt 0,0762 bis 0,1524 mm (3,0 mil bis 6,0 mil) und besonders bevorzugt von 0,1016 mm (4,0 mil); und die Verbindungsschicht (falls verwendet) hat vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 0,0076 bis 0,0254 mm (0,3 mil bis 1,0 mil) und stärker bevorzugt 0,0076 bis 0,0127 mm (0,3 mil bis 0,5 mil). Die in den Fig. 11 und 12 gezeigten Sperrstrukturen werden vorzugsweise koextrudiert.

Fig. 13 zeigt eine weitere Struktur mit einer Polypropylenschicht 32, die die HF-Schicht 14 entweder symmetrisch oder asymmetrisch unterteilt. Die in Fig. 13 gezeigte Struktur hat eine Hautschicht 12 aus Polypropylen mit 0,0254 mm (1,0 mil), eine Verbindungsschicht mit 0,0127 mm (0,5 mil), eine Sperrschicht 26 aus EVOH mit 0,0508 mm (2,0 mil), eine Verbindungsschicht mit 0,0127 mm (0,5 mil), eine HF-Schicht 14 mit 0,0508 mm (2,0 mil), Polypropylen mit 0,0254 mm (1,0 mil) und eine HF-Schicht 14 mit 0,0508 mm (2,0 mil). Ein Beispiel einer asymmetrischen Struktur hat eine HF-

Schicht 14 mit 0,0254 mm (1,0 mil) und eine HF-Schicht mit 0,0508 mm (2,0 mil).

Fig. 14 zeigt ein Beispiel der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Sperre. Die Sperre hat eine Hautschicht 12, eine Verbindungsschicht 28, eine Sandwich-Sperrschicht 34 mit irgendeiner Anzahl von 2 bis 10 Teilschicht-Einheiten, die eine Sperrschicht 26 und eine Verbindungsschicht 28 umfaßt. Die Struktur schließt ferner eine an die Sandwich-Sperre 34 angebrachte HF-Schicht 14 ein. Die Sandwich-Sperre 34 sollte eine Dicke innerhalb der Bereiche aufweisen, die vorstehend für die einzelne Sperrschicht 26 aufgeführt sind.

Die vorstehend genannten Schichten können durch Koextrudieren, Koextrusionsbeschichten oder ein anderes akzeptables Verfahren verarbeitet werden. Diese Materialien können für die Herstellung von I.V.-Therapiebeuteln, wie den in Fig. 10 gezeigten und allgemein mit 30 bezeichneten, verwendet werden.

Die zum Herstellen des Behälters 30 verwendeten Strukturen können durch irgendeine herkömmliche Maßnahme, wie die Verwendung eines erwärmten Stempels und einer erwärmten Platte, denen ein Abschreckstempel und eine -platte folgen, versiegelt werden, wie es in der Industrie allgemein bekannt ist.

Es ist auch möglich, die Strukturen zu versiegeln, indem Versiegelungsverfahren mit Konduktions- und Induktionserwärmung angewendet werden, worin die Anwendung von HF-Versiegelungstechniken eingeschlossen ist.

Es wurden Filme mit verschiedenen Kombinationen der vorstehend genannten Komponenten und Gewichtsprozentsätze, wie sie in den folgenden Beispielen aufgeführt sind, unter Anwendung der nachstehenden Verfahren getestet.

(1) EIGNUNG FÜR EINEN AUTOKLAVEN

Die Autoklavenbeständigkeit wird durch die Kriechdehnung einer Probe oder die Zunahme der Länge einer Probe innerhalb von einer Stunde bei 121 °C unter einer Belastung von
5 186 kN/m² (27 psi) gemessen. Die Autoklavenbeständigkeit muß geringer als oder gleich 60 % sein.

(2) GESCHMEIDIGKEIT BEI GERINGER TEMPERATUR UND BEI UMGEBUNGSTEMPERATUR:10 (A) Geschmeidigkeit bei geringer Temperatur

In einem mit Instrumenten versehenen Schlagtestgerät, das mit einer Kammer mit einer Tieftemperaturumgebung, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, verbunden ist, werden Filmproben mit etwa 7 x 7 inch (18 cm x 18 cm) auf
15 kreisförmigen Probenhalterungen mit einem Durchmesser von etwa 6 inch (15 cm) befestigt. Ein halbkugelförmiger Schlagkopf mit Belastungssensoren wird mit hohen Geschwindigkeiten (typischerweise etwa 3 m/s) in den
vorkonditionierten Film getrieben, wobei er ihn in der Mitte
20 belastet.

Die Belastungs-Verdrängungs-Kurven werden graphisch aufgetragen, und die Schlagenergie wird durch Integration berechnet. Die Temperatur, bei der die Schlagenergie
25 dramatisch zunimmt, und wann sich die Morphologie der zerrissenen Probe von einer spröden in eine geschmeidige, hochbelastbare Morphologie ändert, dienen als Merkmal der Tieftemperaturleistung des Films ("T. Temp").

30 (B) Mechanischer Modul und Rückstellung

Eine der Autoklavenbehandlung unterzogene Filmprobe mit einer bekannten Geometrie wird auf einem servohydraulisch angetriebenen, mechanischen Testgerät mit Kreuzköpfen befestigt, um die Probe zu dehnen. Die Probe wird bei einer
35 Geschwindigkeit des Kreuzkopfes von 10 inch (25 cm) pro Minute mit einer Dehnung von etwa 20 % gedehnt. Dabei bewegen sich die Kreuzköpfe und kehren dann um, so daß sie sich in

13.12.01

einer zu der Richtung entgegengesetzten bewegen, die ursprünglich dem Strecken der Probe diene.

Das Belastungs-Dehnungs-Verhalten wird auf einem digitalen
5 Rekorder erfaßt. Der Elastizitätsmodul ("E (kN/m²)" ["E (kpsi)"]) wird der anfänglichen Neigung der Belastungs-Dehnungs-Kurve entnommen, und die Rückstellung erhält man aus dem Übermaß der Probe als Prozentsatz der Dehnung der Probe.

10 (3) HF-BEARBEITBARKEIT

Mit einem Callahan-Hochfrequenzgenerator mit 27,12 MHz, 2 kW wird ein rechtwinkliger Messingstempel mit etwa 0,25 x 4 inch (6,3 mm x 10 cm) verbunden, der einer ebenen Messingelektrode gegenüberliegt, die ebenfalls mit dem Generator verbunden
15 ist. Nach dem Schließen des Stempels, wobei zwei Folien des Testmaterials dazwischenliegen, bei denen die Lösungsseiten einander gegenüber liegen, wird eine HF-Spannung mit unterschiedlichen Amplituden und unterschiedlicher Dauer angelegt.

20

Wenn der HF-Zyklus vorbei ist, wird der Stempel gelöst, und die entstehende Versiegelung wird geprüft, indem die beiden Folien manuell auseinandergezogen werden. Die Festigkeit der Versiegelung (im Verhältnis zur Filmfestigkeit) und die Art
25 des Versagens (Ablösen, Reißen oder Kohäsionsversagen) dienen der Auswertung der HF-Ansprechempfindlichkeit des Materials.

Alternativ wird der Testfilm zuerst bis zu einer Dicke von 100 Angström durch Vakuumzerstäuben mit Gold oder Palladium beschichtet, damit die Oberfläche leitend wird, zu einer
30 kreisförmigen Geometrie zugeschnitten und zwischen den parallelen Elektroden in einer Meßzelle für die dielektrische Kapazitätanz befestigt.

35 Mit einer automatischen HF-Brücke Hewlett Packard 4092 werden die Dielektrizitätskonstante und die Dielektrizitätsverluste bei unterschiedlichen Frequenzen bis zu 10 MHz und bei

Temperaturen bis zu 150 °C gemessen. Der Dielektrizitätsverlust ermöglicht die Berechnung der Wärmeerzeugung unter einem HF-Feld.

- 5 Aus diesen Berechnungen oder den Zusammenhängen mit den Versuchen zum Versiegeln mittels HF wird der Mindestwert des Dielektrizitätsverlustes für die Leistungsfähigkeit erhalten. Wenn diese Leistungsfähigkeit beim Versiegeln mittels HF mit der Callahan-Versiegelungsvorrichtung erhalten wird, wird
10 folgende Bewertungsskala gewählt:

HF-Spannung	HF-Zeit	Siegelfestigkeit	Bewertung
80 %	10	Keine	0
80 %	10	Ablösbar	1
80 %	05	Ablösbar	2
60 %	03	Stark	3
50 %	03	Stark	4
30 %	03	Stark	5

(4) OPTISCHE KLARHEIT

- 15 Filmproben wurden nach der Autoklavenbehandlung zuerst zu Quadraten mit etwa 2 x 2 inch (5 x 5 cm) geschnitten und auf einem Hunter-Kalorimeter befestigt, und es wurde deren innere Trübung gemäß ASTM D-1003 gemessen. Typischerweise ist für diese Dicken ein Wert für die innere Trübung von weniger als
20 30 %, vorzugsweise weniger als 20 % erforderlich ("Trübung %").

(5) WEISSWERDEN DURCH DEHNEN

- Der der Autoklavenbehandlung unterzogene Film wird bei
25 mäßigen Geschwindigkeiten von etwa 20 inch (50 cm) pro Minute bis zu einer Dehnung von etwa 100 % (das Doppelte der ursprünglichen Länge) gedehnt, und es wird festgestellt, ob das Weißwerden durch Dehnen (mit 1 angegeben) auftritt oder nicht (mit 0 angegeben) ("D. Weißwerden").

(6) UMWELTVERTRÄGLICHKEIT

Die Umweltverträglichkeit umfaßt drei wichtige Eigenschaften:

- (1) das Material ist frei von Weichmachern mit geringem Molekulargewicht, die bei der Entsorgung in Mülldeponien ausgewaschen werden könnten,
- (2) das Material kann nach der Erfüllung des primären Zwecks der medizinischen Versorgung thermoplastisch zu nützlichen Gegenständen wiederverarbeitet werden und
- (3) bei der Entsorgung durch Verbrennung zur Energiegewinnung werden keine signifikanten anorganischen Säuren freigesetzt, die die Umwelt schädigen ("Umw.").

Die Zusammensetzung enthält auch weniger als 0,1 Gew.-% Halogene. Um das Wiederaufarbeiten durch Verarbeiten in der Schmelze zu erleichtern, sollte die entstehende Zusammensetzung einen bei den Verarbeitungstemperaturen gemessenen Verlustfaktor von mehr als 1,0 bei 1 Hz aufweisen.

(7) LÖSUNGSKOMPATIBILITÄT

Mit Lösungskompatibilität meinen wir, daß eine in diesem Film enthaltene Lösung nicht durch Komponenten verunreinigt wird, die diese Zusammensetzung bilden ("L. Komp."). Der wasserlösliche Anteil mit geringem Molekulargewicht der Zusammensetzung beträgt weniger als 0,1 %.

(8) SPERREIGENSCHAFTEN

Bei der in Fig. 11 gezeigten Sperrfilmstruktur wurden die Wasserdampfdurchlässigkeitsrate (WVTR), in den Einheiten $\text{g}/645,2 \text{ cm}^2/24 \text{ h}$ ($\text{g}/100 \text{ in}^2/24 \text{ h}$) angegeben, die Sauerstoffdurchlässigkeitsrate bei einer relativen Feuchte (RH) von 50 % und einer relativen Feuchte von 80 % und die Kohlendioxiddurchlässigkeitsrate und die Durchlässigkeitsraten für Sauerstoff und Kohlendioxid, die in den Einheiten $\text{cm}^3/645,2 \text{ cm}^2/24 \text{ h}$ ($\text{cm}^3/100 \text{ in}^2/24 \text{ h}$) angegeben sind, von einem unabhängigen Labor gemessen.

13.12.01

MEISSNER, BOLTE & PARTNER

29

696 15 505.2-08

Unter Anwendung des vorstehenden Tests wurden die folgenden
Kombinationen für die nachstehend aufgeführten Filme
getestet.

13.10.01

Bezugs- nummer	Schicht- art	Schicht- zusammensetzung	Modul kN/m ² (psi)	Rückstellung d. Dehnung E kN/m ² (kpsi)	Trübung %	Umwelt	Auto- klav.	Dielektri- zitäts- verlust	Tief- tempe- ratur	L. Komp
Fig. 4	Lösungs- kontakt- haut	0,0254 mm (1,0 mil) 45 % Solvay Fortiline®PP Copolymer 4208 40 % Mitsui Tafmer® ULDPE 15 % Shell Kraton® G1657								
	Haut	0,0127 mm (0,5 mil) 100 % Amoco PP Copolymer 8410								
	Wieder- aufbe- reitetes Material	0,0254 mm (1,0 mil) 100 % Wiederaufbereitetes Material								
	Kern	0,0762 mm (3,0 mil) 45 % Solvay Fortiline®PP Copolymer 4208 40 % Mitsui Tafmer® ULDPE 15 % Shell Kraton® G1657	172,3 (25)	517107 (75)	16	Ja	Ja	4	-35°C	Ja
	HF	0,127 mm (5,0 mil) 40 % Solvay Fortiline®PP Copolymer 4208 40 % Mitsui Tafmer® ULDPE 10 % Shell Kraton® RP6509 10 % Henkel Macromelt® 6301								
Fig. 5	Haut	0,0127 mm (0,5 mil) 100 % Amoco PP Copolymer 8410								
	Kern	0,0762 mm (3,0 mil) 45 % Solvay Fortiline®PP Copolymer 4208 40 % Mitsui Tafmer® ULDPE 15 % Shell Kraton® G1657	172,3 (25)	517107 (75)	16	Ja	Ja	4	-35°C	Ja
	Wieder- aufbe- reitetes Material	0,0254 mm (1,0 mil) 100 % Wiederaufbereitetes Material								

13.12.01

Bezugs- nummer	Schicht- art	Schicht- zusammensetzung	Modul kN/m ² (psi)	Rückstellung d. Dehnung E kN/m ² (Kpsi)	Trübung &	Umwelt	Auto- klav.	Dielektri- zitäts- verlust	Tief- tempe- ratur	L. Komp
Fig. 6	HF	0,127 mm (5,0 mil) 40 % Solvay Fortiline®pp Copolymer 4208 40 % Mitsui Tafmer® ULDPE 10 % Shell Kraton® RP6509								
	Haut	0,0127 mm (0,5 mil) 100 % Amoco PP Copolymer 8410								
	Kern	0,0381 mm (1,5 mil) 45 % Solvay Fortiline®pp Copolymer 4208 40 % Mitsui Tafmer® ULDPE 15 % Shell Kraton® G1657	172,3 (25)	517107 (75)	16	Ja	Ja	4	-35°C	Ja
	Wieder- aufbe- reitetes	0,0254 mm (1,0 mil) 100 % Wiederaufbereitetes Material								
	Kern	0,0381 mm (1,5 mil) 45 % Solvay Fortiline®pp Copolymer 4208 40 % Mitsui Tafmer® ULDPE 15 % Shell Kraton® G1657								
	HF	0,127 mm (5,0 mil) 45 % Solvay Fortiline®pp Copolymer 4208 40 % Mitsui Tafmer® ULDPE 15 % Shell Kraton® RP6509 10 % Henkel Macromelt® 6301								

13.12.01

Fig. 12	Haut	0,0127 mm (0,5 mil) 100 % Amoco PP Copolymer 8410	O ₂ -Durch- läss.- rate, RH 50 % 0,0171	O ₂ -Durch- läss.- rate, RH 80 % 0,0708	WVTR 0,0409	CO ₂ - Durch- lässig- keits- rate weniger als 0,0645
	Ver- bin- dung	0,0127 mm (0,5 mil) 0,0127 mm (0,5 mil) ADMER RQF551A				
	Sper- re	0,0762 mm (3,0 mil) 100 % EVOH				
	Ver- bin- dung	0,0127 mm (0,5 mil) ADMER RQF5518				
	HF	0,0127 mm (0,5 mil) 40 % Solvay Fortiline® PP Copolymer 4208 40 % Mitsui Tafmer® ULDPE 10 % Shell Kraton® RP6509 10 % Henkel Macromelt® 6301				

13.12.01

696 15 505.2-08

Patentansprüche

1. Mehrschichtige Struktur, die folgendes aufweist:
eine Hautschicht (12),
5 eine Sperrschicht (26) und
eine für Hochfrequenzen empfindliche Schicht (14) mit
einem ersten Polyolefin in einer Menge im Bereich von 30
bis 60 Gew.-% der für Hochfrequenz empfindlichen Schicht,
mit einem zweiten Polyolefin in einer Menge im Bereich
10 von 25 bis 50 Gew.-% der für Hochfrequenzen empfindlichen
Schicht, mit einem für Hochfrequenzen empfindlichen
Polymer in einer Menge im Bereich von 3 bis 40 Gew.-% der
für Hochfrequenzen empfindlichen Schicht und mit einem
Styrol-Kohlenwasserstoff-Blockcopolymer in einer Menge im
15 Bereich von 5 bis 40 Gew.-% der für Hochfrequenzen
empfindlichen Schicht,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Sperrschicht von einer Sandwich-Sperrschicht (34)
mit 2 bis 10 Einheiten der Sperrschicht (26) und einer
20 Verbindungsschicht (28) gebildet ist.
2. Struktur nach Anspruch 1,
die ferner eine Verbindungsschicht (28) zwischen der
Hautschicht (12) und der Sandwich-Sperrschicht (34)
25 aufweist.
3. Struktur nach Anspruch 1 oder 2,
wobei die Sperrschicht (26) aus der Gruppe ausgewählt
ist, die aus Ethylenvinylalkohol und stark glasartigen
30 oder kristallinen Polyamiden besteht.
4. Struktur nach Anspruch 3,
wobei die Hautschicht (12) ein Polypropylencopolymer mit
einem Styrol-Ethylen-Buten-Styrol-Blockcopolymer im
35 Bereich von 0 bis 20 Gew.-% des Polypropylens aufweist.

5. Struktur nach Anspruch 4,
wobei das erste Polyolefin ein Polypropylen ist und das
zweite Polyolefin aus der Gruppe von Ethylencopolymeren
ausgewählt ist, die folgende einschließen: Polyethylen
mit extrem niedriger Dichte, Polybuten-1, Buten-Ethylen-
Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem
Vinylacetatgehalt zwischen 18 und 50 %, Ethylen-
Methylacrylat-Copolymere mit einem Methylacrylatgehalt
zwischen 20 und 40 %, Copolymere von Ethylen und
n-Butylacrylat mit einem n-Butylacrylatgehalt zwischen 20
und 40 % und Ethylen-Acrylsäure-Copolymere mit einem
Acrylsäuregehalt von mehr als 15 %.
6. Struktur nach Anspruch 4,
wobei das für Hochfrequenzen empfindliche Polymer aus der
Gruppe von Polyamiden, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren
mit Vinylacetat in einer Menge von 18 bis 50 Gew.-%,
Ethylen-Methylacrylat-Copolymeren mit Methylacrylat in
einer Menge zwischen 20 und 40 Gew.-% und Ethylen-
Vinylalkohol-Copolymeren mit Vinylalkohol in einer Menge
von 15 bis 70 % ausgewählt ist.
7. Struktur nach Anspruch 6,
wobei das Styrol-Kohlenwasserstoff-Blockcopolymer ein
Styrol-Ethylen-Buten-Styrol-Blockcopolymer ist.
8. Struktur nach Anspruch 7,
die ferner zwei Verbindungsschichten (28) aufweist, wobei
die eine Verbindungsschicht zwischen der Hautschicht (12)
und der Sperrschicht (26) angeordnet ist und die andere
Verbindungsschicht zwischen der Sperrschicht (26) und der
für Hochfrequenzen empfindlichen Schicht (14) angeordnet
ist.

9. Struktur nach einem der vorstehenden Ansprüche,
wobei die oder jede Verbindungsschicht (28) aus
modifizierten Polyolefinen und modifizierten
Polypropylen- und Polyethylencopolymeren ausgewählt ist.
- 5 10. Struktur nach Anspruch 8,
wobei das für Hochfrequenzen empfindliche Polymer ein
Dimerfettsäure-Polyamid ist.
- 10 11. Struktur nach Anspruch 8,
wobei die Hautschicht (12) eine Dicke im Bereich von
0,0127 bis 0,1016 mm (0,5 mil bis 4,0 mil) hat, die
Sperrschicht eine Dicke im Bereich von 0,0076 bis 0,127
mm (0,3 mil bis 5,0 mil) hat, die für Hochfrequenzen
15 empfindliche Schicht (14) eine Dicke im Bereich von
0,0508 bis 0,2032 mm (2,0 mil bis 8,0 mil) hat und die
Verbindungsschichten (28) jeweils eine Dicke im Bereich
von 0,0076 bis 0,0254 mm (0,3 mil bis 1,0 mil) haben.
- 20 12. Mehrschichtige Struktur nach einem der vorstehenden
Ansprüche, die eine erste Polypropylenschicht aufweist,
die die für Hochfrequenzen empfindliche Schicht (14) in
eine erste und eine zweite für Hochfrequenzen
empfindliche Schicht unterteilt.
- 25 13. Struktur nach Anspruch 12,
wobei die erste und die zweite für Hochfrequenzen
empfindliche Schicht im wesentlichen die gleiche Dicke
haben.
- 30 14. Struktur nach Anspruch 12,
wobei die erste und die zweite für Hochfrequenzen
empfindliche Schicht unterschiedliche Dicken haben.
- 35 15. Struktur nach Anspruch 12,
wobei die Schichten der Reihe nach übereinander
geschichtet sind.

13.12.01

4

16. Struktur nach Anspruch 12,
falls auf Anspruch 5 rückbezogen,
wobei das erste Polyolefin ein zweites Polypropylen ist.

FIG. 1

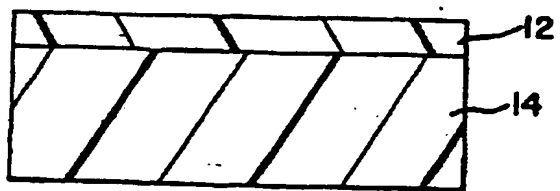


FIG. 4

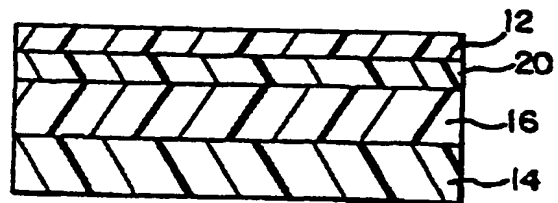


FIG. 2

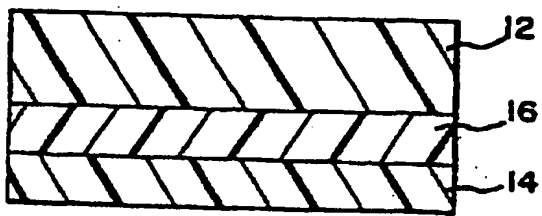


FIG. 5

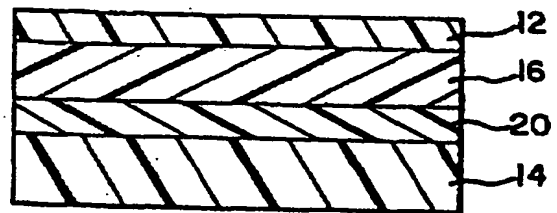


FIG. 3

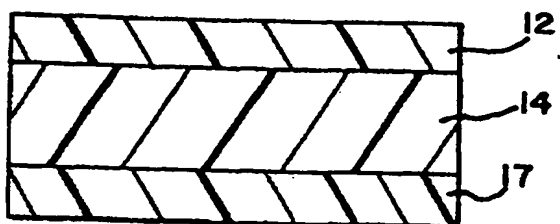
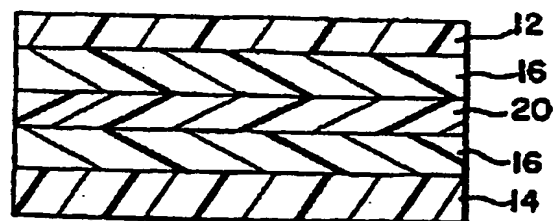


FIG. 6



13 12 01

FIG.7

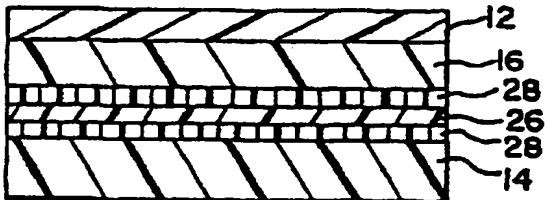


FIG.8

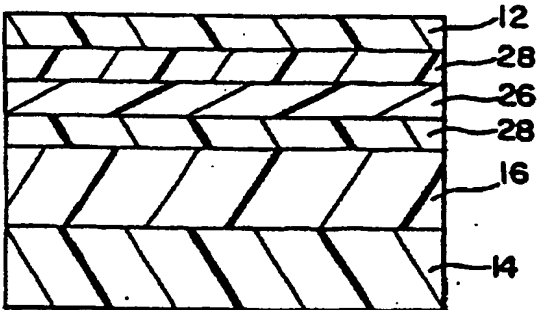


FIG.9

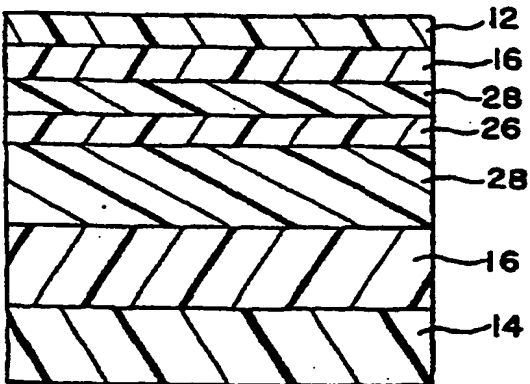
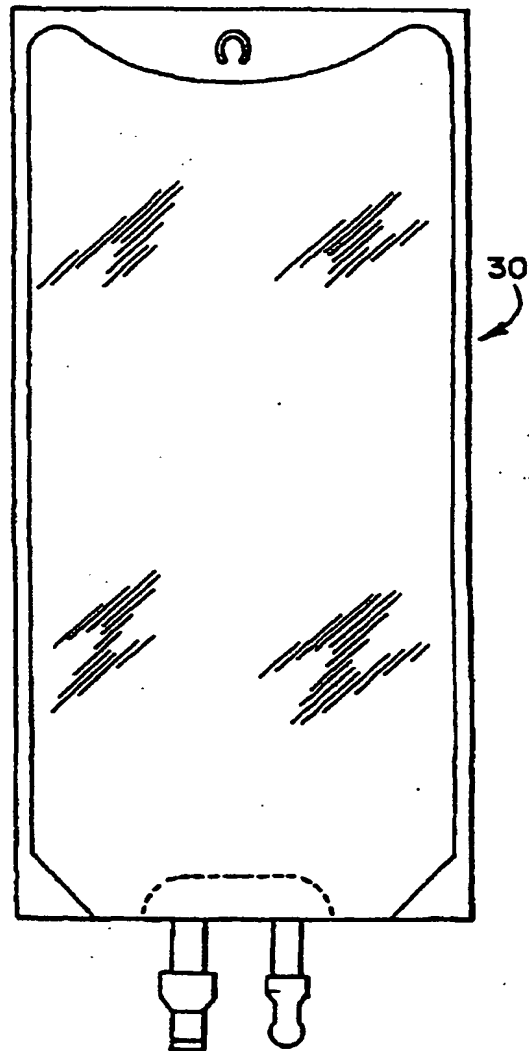


FIG.10



13.12.01

FIG. 11

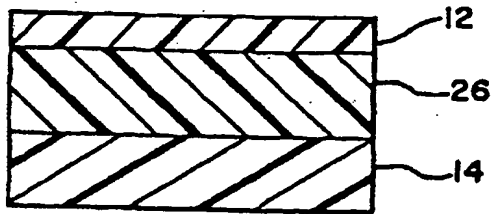


FIG. 12

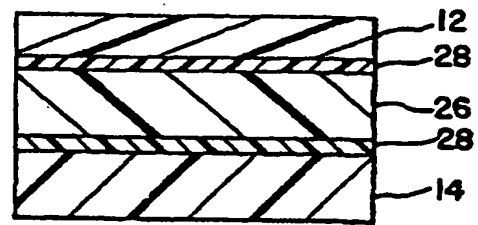


FIG. 13

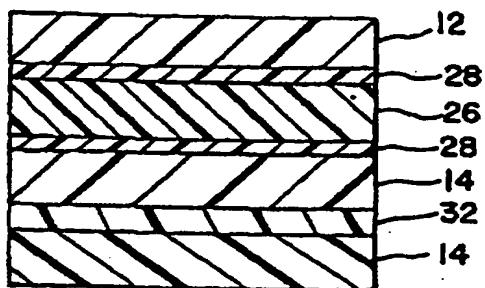


FIG. 14

